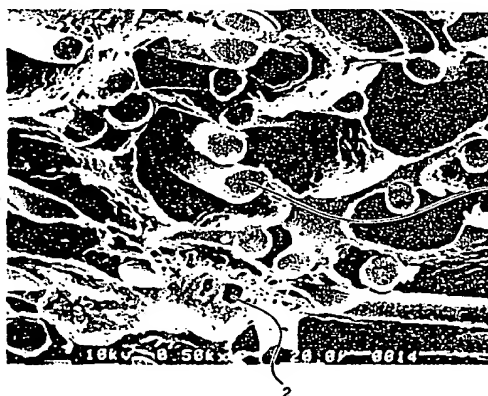


(51) 国際特許分類7 C08L 75/04, C08J 9/28, D06N 3/14, D04H 1/42	A1	(11) 国際公開番号 WO00/46301 (43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00536 (22) 国際出願日 2000年2月1日(01.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/24351 1999年2月1日(01.02.99) JP 特願平11/30659 1999年2月8日(08.02.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.)[JP/JP] 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 竹田伸吾(TAKEDA, Shingo)[JP/JP] 〒569-1115 大阪府高槻市古曽部町2-15-1-209 Osaka, (JP) 竹内秀行(TAKEUCHI, Hideyuki)[JP/JP] 〒591-8001 大阪府堺市常磐町3-17-14 Osaka, (JP) 佐竹英司(SATAKE, Eiji)[JP/JP] 〒595-0016 大阪府泉大津市条南町4-17-209 Osaka, (JP) 玉木淑文(TAMAKI, Toshifumi)[JP/JP] 〒584-0071 大阪府富田林市藤沢台2-2-379 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: AQUEOUS URETHANE RESIN COMPOSITION FOR FORMING MICROPOROUS MATERIAL, METHOD FOR PREPARING FIBER SHEET COMPOSITE AND SYNTHETIC LEATHER

(54)発明の名称 多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物、繊維シート状複合物の製造方法及び人工皮革



(57) Abstract

An aqueous urethane resin composition comprising 1) an aqueous urethane resin having a thermal gelation temperature of 40 to 90 °C and 2) an association type thickener; a method for preparing a fiber sheet composite using the resin composition, which comprises impregnating or coating b) a fiber material substrate with a) the above aqueous urethane resin composition and c) subjecting the treated substrate to heat sensitive gelation; and a synthetic leather which is prepared by the method. The aqueous urethane resin composition is stable at ordinary temperatures, exhibits sharp heat sensitivity in gelation with steam, and in particular, when used in the impregnation or coating processing of a fiber substrate, can be incorporated homogeneously into the substrate with no migration and form a uniform microporous layer after drying, and further provides the resultant fiber sheet composite with the same sense as that of a solvent-based composition, that is, a sense of fulfillment and firmness, and thus, is suitable particularly for use in a synthetic leather.

(57)要約

本発明の目的は、常温では安定であって、かつスチームによる感熱凝固においてシャープな感熱凝固性を有し、特に繊維基材に含浸加工あるいはコーティング加工した場合に、マイグレーションもなく繊維基材中に均一に充填され、かつ乾燥後に均一な多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感と腰のある風合いを与える繊維基材、特に人工皮革用に適した水系ウレタン樹脂組成物、この水系ウレタン樹脂組成物を用いる繊維シート状複合物の製造方法及びこの製造方法により得られる人工皮革にある。本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、1) 感熱凝固温度が40～90℃である水系ウレタン樹脂と、2) 会合型増粘剤からなる。本発明の繊維シート状複合物の製造方法では、(イ) 上記水系ウレタン樹脂組成物を、(ロ) 繊維材料基体に含浸又は塗布し、(ハ) スチームで感熱凝固させる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LA	ラオス	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物、
繊維シート状複合物の製造方法及び人工皮革

5

技術分野

本発明は、多孔質を形成する水系ウレタン樹脂組成物に関する。更に詳しくは、
シャープな感熱凝固性を有し、特に繊維基材に含浸加工あるいはコーティング加
工した場合に、マイグレーションもなく繊維基材中に均一に充填され、かつ乾燥
10 後に均一な多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰の
ある風合いを与える繊維基材、特に人工皮革用に適した多孔質形成用水系ウレタ
ン樹脂組成物に関する。

また、本発明は、水系ウレタン樹脂と特定の増粘剤とからなる水系ウレタン樹
脂組成物を繊維材料基体に含浸又は塗布し、スチームで感熱凝固させる繊維シー
15 ト状複合物の製造方法に関するものである。さらに詳しくはスチーム凝固におい
てシャープな感熱凝固性を有し、かつ感熱凝固により繊維間に均一に充填された
水系樹脂組成物が乾燥後に、多孔質（マイクロポーラス）層を形成し、しかも溶
剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与える繊維シート状複合物、
特に人工皮革を製造する方法に関する。

20

背景技術

従来の人工皮革の製造方法は、ウレタン樹脂の有機溶媒溶液を繊維材料基体に
含浸又は塗布し、ウレタン樹脂に対し貧溶媒で、かつ当該有機溶媒と相溶性のあ
る凝固液（通常は水）中通して凝固させ、次いで水洗、乾燥させる湿式凝固法
25 と呼ばれる方法が知られている。しかし、この際工業的に使用されているジメチ
ルホルムアミド（DMF）等の有機溶剤は毒性が強く、回収に多額のコストがか
かるという問題があった。これらの問題点を解決するために、繊維材料基体に含
浸又は塗布するウレタン樹脂を有機溶剤タイプから水系ウレタン樹脂に移行すべ
く検討がなされているが、満足すべき風合いと物性を有した人工皮革は得られて

いない。

この大きな理由としては、水系ウレタン樹脂を繊維材料基体に含浸し加熱乾燥した場合、水が繊維材料基体の表面より蒸発し、水の移動に引き連られて水系ウレタン樹脂が繊維材料基体の表面に移行するマイグレーションを起こすことが挙げられる。このマイグレーションによって、ウレタン樹脂は繊維材料基体の表面に移行し内部はほとんど付着していない状態となるため、風合いが硬く、折れ皺の出来やすい状態の人工皮革しか得られなかった。そこで、このマイグレーションを防止するため種々の検討がなされてきた。

例えば①特公昭55-51076号公報に開示されているような感熱ゲル化剤を添加し感熱凝固性を付与した合成樹脂エマルジョンを熱水中で凝固する方法がある。②特公昭59-1823号公報に開示されているような、アニオン性界面活性剤で乳化して、カルボキシル基を持つウレタン樹脂を作成し、後で少量のノニオン性界面活性剤を添加し貯蔵安定性を有したポリウレタンエマルジョンに、感熱凝固剤を添加したポリウレタンエマルジョン配合液を含浸または塗布したのち、熱風または熱水で加熱し感熱凝固する方法がある。また、③特開平6-316877号公報に開示されているような強制乳化されたエマルジョンに無機塩類を溶解した水系樹脂組成物を付与し加熱乾燥する方法もある。更に、④特公平6-60260公報に開示されているようにマイクロバルーンを加えた水系ウレタン樹脂組成物を感熱凝固させるとともに、マイクロバルーンを発泡させて発泡体を形成したものがある。

しかし①においてはマイグレーション防止は可能であるが、含浸液の一部が凝固浴中に流出して凝固し、凝固したゲル物が加工物の表面に再付着するという問題が起こる。またポリウレタン樹脂濃度が低下するにつれて感熱凝固性が低下し、ウレタン樹脂の熱水中への流出が更に起こりやすくなる問題がある。②においては樹脂組成物が主にアニオン性であるため、感熱凝固性促進剤の無機塩（特に2価以上の金属塩）を添加した場合、樹脂組成物の安定性が非常に悪く配合上問題がある。また加工方法が熱風乾燥の場合は、皮膜化した樹脂内部を見ると多孔質（マイクロポーラス）層を形成せず、また樹脂付着量が増加するにつれて風合いが硬くなる傾向にある。加工方法が熱水凝固の場合は①と同様の問題が起こる。

③においては熱風乾燥であるため②と同様に多孔質（マイクロポーラス）層を形成しない。また無機塩類を多量に使用するため加工後の繊維中に無機塩類が残留し、そのまま人工皮革として使用するには問題がある。④においては多孔質（マイクロポーラス）層を形成させるためにマイクロバルーンを添加したものであるが、添加したマイクロバルーンに起因して熱やけによる着色がおきたり、風合いが硬くなったり、孔（ポーラス）の径が大きくまた基本的には独立した孔であるため、風合いや物性の点でまだ十分な性能が得られない。

以上の如く従来の技術では、人工皮革として満足すべき風合いと物性を有するものは得られず、特に本発明の目的である、乾燥後のウレタン樹脂が多孔質（マイクロポーラス）層を形成し、溶剤系と同等の充実感と腰のある風合いを与えるものは全く無かった。

尚、本発明における「多孔質」（または「マイクロポーラス」）とは繊維中に充填された水系ウレタン樹脂組成物の乾燥皮膜中に均一に多数の小さな孔が存在している状態を表す。（図1参照）

発明の開示

本発明の第一の課題は、常温では安定であって、感熱凝固、特にスチームによる感熱凝固によりシャープな感熱凝固性を有し、特に繊維基材に含浸加工あるいはコーティング加工した場合に、マイグレーションもなく繊維基材中に均一に充填され、かつ乾燥後に均一な多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与える水系ウレタン樹脂組成物にある。

本発明の第二の課題は、配合液（水系樹脂組成物）が安定で、かつスチーム凝固によりシャープな感熱凝固性を有し、更に感熱凝固により繊維材料基体中に均一に充填された水系樹脂組成物が乾燥後に、多孔質（マイクロポーラス）層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与える繊維シート状複合物の製造方法及びそれにより得られる人工皮革にある。

本発明者らは、上記課題を解決する多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物ならびに繊維シート状複合物特に人工皮革の製造方法について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は、

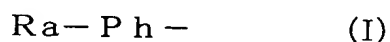
(1) 1) 感熱凝固温度が40～90℃である水系ウレタン樹脂と、2) 会合型増粘剤からなることを特徴とする多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物；

(2) 水系ウレタン樹脂1) が、軟化温度120～240℃のウレタン樹脂である
5 (1) 項記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物；

(3) 水系ウレタン樹脂1) が、平均粒子径0.1～5 μmの水系ウレタン樹脂である(1) 又は(2) 項記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物；

(4) 水系ウレタン樹脂1) が、HLB10～18のノニオン性乳化剤で分散されている(1) ～(3) 項のいずれか一項に記載の多孔質形成用水系ウレタン樹
10 脂組成物；

(5) ノニオン性乳化剤が、下記構造式(I) で表される骨格を有するノニオン性乳化剤



15

R : 炭素数1～9のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリール基

a : 1～3の整数

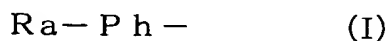
Ph : フェニル環残基

20

である(4) 項記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物；

(6) 会合型増粘剤2) が、末端に疎水基を含有し、分子鎖中にウレタン結合を含有する(1) ～(5) 項のいずれか一項に記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物；

25 (7) 会合型増粘剤2) が、末端の疎水基が下記構造式(I) で表される骨格を有する会合型増粘剤



R : 炭素数 1 ～ 9 のアルキル基、アリール基あるいはアルキルア
 ール基

a : 1 ～ 3 の整数

Ph : フェニル環残基

5

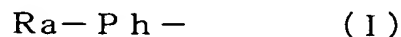
である (1) ～ (6) のいずれか一項に記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組
 成物 ;

(8) 水系ウレタン樹脂 1) が、分子鎖中に (A) エチレンオキサイドの繰返し
 し単位を少なくとも 50 重量%以上含有するポリオキシアルキレングリコール及
 10 び／又は (B) エチレンオキサイドの繰返し単位を少なくとも 50 重量%以上
 含有する片末端ポリオキシアルキレングリコールを含有するものである (1) ～
 (7) 項のいずれか一項に記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物 ;

(9) (イ) 1) 感熱凝固温度が 40 ～ 90℃である水系ウレタン樹脂と、 2)
 会合型増粘剤からなる水系樹脂組成物を、(ロ) 繊維材料基体に含浸又は塗布し、
 15 (ハ) スチームで感熱凝固させることを特徴とする繊維シート状複合物の製造方
 法 ;

(10) 水系ウレタン樹脂が、HLB 10 ～ 18 のノニオン性乳化剤で分散され
 た水系ウレタン樹脂である (9) 項記載の繊維シート状複合物の製造方法 ;

(11) ノニオン性乳化剤が、下記構造式 (I) で表される骨格を有するノニ
 20 ン性乳化剤



R : 炭素数 1 ～ 9 のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリ
 ール基

25

a : 1 ～ 3 の整数

Ph : フェニル環残基

である (9) 項又は (10) 項記載の繊維シート状複合物の製造方法 ;

(12) 会合型増粘剤が、末端に疎水基を含有し、分子鎖中にウレタン結合を含有する会合型増粘剤である(9)～(11)項のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法；

5 (13) 分子鎖中に(A)エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有するポリオキシアルキレングリコール及び／又は(B)エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有する片末端ポリオキシアルキレングリコールを含有する水系ウレタン樹脂である(9)～(12)項のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法；

10 (14) スチームの温度が、70～120℃である(9)～(13)項のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法；

(15) スチームによる処理時間が、10秒から20分である(9)～(14)項のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法；

15 (16) スチーム凝固させた後、更に、80～150℃の温度で乾燥させる事を特徴とする(9)～(15)項のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法；

(17) (9)～(16)項のいずれか一項に記載の製造方法で得られた人工皮革を提供するものである。

20 本発明の目的である、スチーム凝固によりシャープな感熱凝固性を有し、かつ感熱凝固により繊維材料基体中に均一に充填された水系樹脂組成物が乾燥後に、多孔質(マイクロポラス)層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを有する繊維シート状複合物は、1)感熱凝固温度が40～90℃である水系ウレタン樹脂と、2)会合型増粘剤、及び3)スチームによる感熱凝固の組み合わせによってのみはじめて実現可能であり、これら構成因子
25 のいずれか一つでも欠けると本発明の目的は達成されない。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1における加工布(繊維シート複合物)の断面を示している(500×)。水系ウレタン樹脂が繊維基材に含浸し、多孔質(マイクロポー

ラス) 構造を形成しているのが解る。

発明を実施するための最良の形態

本発明の感熱凝固温度が40～90℃である水系ウレタン樹脂とは、樹脂液が
5 この温度範囲で凝固するものである。ここで言う「感熱凝固温度」とは、樹脂液
50gを100mlのガラス製ビーカーにとり、内容物を温度計で攪拌しつつ、
そのビーカーを95℃の熱水で徐々に加熱し、内容物が流動性を失い凝固する温
度をいうものである。

感熱凝固温度が40℃未満では、樹脂自体の安定性が悪く、特に夏場の保管時
10 に凝集物を発生したり、ゲル化したりする等の問題がある。また90℃を越える
場合は、凝固性がシャープでなくなり、繊維内に樹脂が均一に充填しにくく、一
部マイグレーションを起こすため不適當であるばかりでなく、高温高压のスチー
ムを使用せねばならず経済的でないため不適當である。更に好ましい感熱凝固温
度は、45～80℃である。

15 かかる水系ウレタン樹脂の製法としては、従来公知のいかなる方法でもよく、
例えば、

- ①特定のHLBを有するノニオン性乳化剤を使用してウレタン樹脂を乳化分散さ
せる方法、
- ②特定のHLBを有するノニオン性乳化剤を使用して末端イソシアネート基含有
20 ウレタンプレポリマーを乳化分散させポリアミンで鎖伸長させる方法、
- ③特開昭57-39286号公報記載のポリエチレングリコールを共重合させる
方法、
- ④感熱凝固剤を含有した水系ウレタン樹脂等が挙げられる。

本発明の水系ウレタン樹脂の製造に用いられるジイソシアネートとしては、例
25 えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、
m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-
ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシア
ネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルー
4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-

5 ビフェニレンジイソシアネート、3, 3' -ジクロロ-4, 4' -ビフェニレンジイソシアネート、1, 5 -ナフタレンジイソシアネート、1, 5 -テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6 -ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチル
10 ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3 -シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4 -シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる

本発明の水系ウレタン樹脂の製造において用いられるイソシアネート基と反応し得る活性水素含有化合物は、好ましくは平均分子量300~10,000、より好ましくは500~5,000の高分子量活性水素含有化合物と、好ましくは平均分子量300以下の低分子量活性水素含有化合物に分けられる。

15 上記高分子量活性水素含有化合物としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール等が挙げられる。

20 ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 -プロパンジオール、1, 4 -ブタンジオール、1, 5 -ペンタンジオール、3 -メチル-1, 5 -ペンタンジオール、1, 6 -ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300~6,000）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエ
25 トキシベンゼン、1, 4 -シクロヘキサジオール、1, 4 -シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等のグリコール成分とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 3 -シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 -シクロヘキサジカルボ

ン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-（2-ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれらのヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の酸成分とから脱水縮合反応によって得られるポリエステルの他にε-カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルポリオール及びこれらの共重合ポリエステルポリオールが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、しょ糖、アコニット糖、トリメリット酸、ヘミメリット酸、燐酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1, 2, 3-プロパントリチオール、等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤としてエチレンオキシド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン、等のモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したもの、又は上記モノマーをカチオン触媒、プロトン酸、ルイス酸等を触媒として開環重合したものが挙げられる。

ポリカーボネートポリオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等のグリコールとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジフェニルカーボネート、ホスゲンとの反応により得られる化合物が挙げられる。

上記低分子量活性水素含有化合物としては、好ましくは分子量300以下の分子内に少なくとも2個以上の活性水素を含有する化合物で、例えば、ポリエステルポリオールの原料として用いたグリコール成分；グリセリン、トリメチロール

エタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物等があり、この他に更にエチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロ
5 ヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン類、酸ヒドラジド類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミンが挙げられる。

本発明の水系ウレタン樹脂は感熱凝固温度が40～90℃である以外は特に組成、構造上の限定を受けるものではないが、本発明で好ましい水系ウレタン樹脂は、ウレタン樹脂の軟化温度が少なくとも100℃以上のものである。軟化温度が100℃未満では乾燥工程での多孔質の形成が阻害され、更に、得られた多孔質層が水、溶剤、湿熱、光等により劣化しやすくなるため好ましくない。更に好ましくは120～240℃の軟化温度を有する水系ウレタン樹脂である。

15 尚、本発明でいうところの軟化温度とは、高化式フローテスターを使用して、荷重10kgf、内径1mmかつ長さ1mmのオリフィスを使用し、昇温速度3℃/分で測定した時の流動開始温度を指すものである。

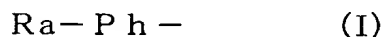
かかる軟化温度を有するウレタン樹脂の構造としては、リニヤー構造あるいは分岐構造を有するウレタン樹脂が使用できるが、本発明で特に好ましいのは、分岐構造を有するウレタン樹脂である。その分岐の濃度としては、ウレタン樹脂固
20 形分1kg当たり0.01～0.8molが好ましい。分岐濃度が0.01molより小さい場合は、得られた多孔質層が水、溶剤、湿熱、光等により劣化しやすく、また分岐濃度が0.8molより大きい場合は、多孔質層は形成されるものの粒子間の造膜性が極端に悪くなるため、皮膜としての機械的強度、耐久性が低下するため好ましくない。更に好ましくは、0.02～0.3molである。
25 かかる分岐構造を得るために使用される原料としては、前記三官能以上のポリオール、ポリアミン、あるいは前記ジイソシアネートを公知の技術で変性して得られる多官能ポリイソシアネートが挙げられる。

本発明の水系ウレタン樹脂の製造に用いられる特定のHLB（親水性－親油性

バランス)を有する乳化剤としては、HLBが10～18であるノニオン性乳化剤が好ましい。ここで言う「HLB」とは、最終的に使用するノニオン性乳化剤全体のHLBであり、複数のノニオン性乳化剤を使用する場合は、それらの乳化剤のHLBを加重平均して求めたものである。

- 5 HLBが10～18のノニオン性乳化剤としては従来公知の乳化剤が使用できるが、本発明の水系ウレタン樹脂組成物の多孔質層の形成を容易にし、及び繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与えるためには、特に下記構造式 (I) で表される骨格を有するノニオン性乳化剤を使用することが好ましい。

10



R : 炭素数1～9のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリール基

15

a : 1～3の整数

Ph : フェニル環残基

- 具体的には、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、
20 ポリオキシエチレンジオクチルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンモノスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレントリスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチレン化メチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化メチルフェニルエーテル及びこれらの混合物を含むポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル類；ポリオキシエチレンクミルフェノールエーテル；ポリオキシエチレントリベンジルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンベンジルフェノールエーテル類が挙げられ、
25 これら単独で使用されるか、あるいは併用しても差し支えない。

かかる乳化剤の使用量は、特に限定されないが、水系ウレタン樹脂1)の固形

分当たり、好ましくは1～20重量%で、更に好ましくは2～10重量%である。

また、本発明の効果を損なわない範囲において、他の乳化剤を併用しても差し支えない。かかる乳化剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の

5 ポリオキシエチレン長鎖アルキルエーテル類；ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート等、あるいはポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレングリコールのブロックあるいはランダムポリマー、ポリアミンのポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン付加物等；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸

10 塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル硫酸塩等のノニオンアニオン系乳化剤が挙げられる。

本発明の水系ウレタン樹脂1)を得るために前記乳化剤以外に親水成分をウレタン樹脂中に導入することができる。かかる親水成分としては、ノニオン性親水基が特に好ましい。かかるノニオン性親水基を導入するために用いられる原料としては、分子内に少なくとも1個以上の活性水素原子を有し、かつエチレンオキサイドの繰り返し単位からなる基、エチレンオキサイドの繰り返し単位とその他のアルキレンオキサイドの繰り返し単位からなる基を含有するノニオン性の化合物が挙げられる。

15

20

本発明の水系ウレタン樹脂1)において、特に好ましいノニオン性親水基含有化合物としては、(A)エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有するポリオキシアルキレングリコール及び／又は(B)エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有する片末端ポリオキシアルキレングリコールである。

25

ポリオキシアルキレングリコール(A)及び片末端ポリオキシアルキレングリコール(B)としては、分子量200～6,000のポリエチレングリコール、又はブロックあるいはランダム型のポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレンーポリオキシブチレン共重合体グリコ

ール、ポリオキシエチレンーポリオキシアルキレン共重合体グリコール、及びそれらのメチルエーテル、エチルエーテル、ブチルエーテル等のモノアルキルエーテル類が挙げられる。

またかかるポリオキシアルキレングリコール（A）及び片末端ポリオキシアル
5 キレングリコール（B）の含有量は、本発明の水系ウレタン樹脂の固形分中にそれぞれ1～10重量%であることが好ましい。

本発明で用いられる特定の感熱凝固温度を有する水系ウレタン樹脂は、前記したように基本的にはノニオン性の水系ウレタン樹脂が好ましいが、本発明のその他の実施態様として、感熱凝固性を付与するために感熱凝固剤を含有した水系ウ
10 レタン樹脂を用いることもできる。

かかる水系ウレタン樹脂としては、前記したノニオン性の水系ウレタン樹脂の他に、更にウレタン樹脂骨格中に親水成分としてカルボキシル基を含有したものが挙げられる。

かかるカルボキシル基を導入するために用いられる原料としては、例えば、分子内に少なくとも1個以上の活性水素原子を有し、かつ少なくとも一つのカルボ
15 キシル基を含有する化合物が挙げられる。かかるカルボキシル基含有化合物としては、例えば2，2－ジメチロールプロピオン酸、2，2－ジメチロールブタン酸、2，2－ジメチロール酪酸、2，2－ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2，6－ジオキシ安息香酸、3，4－ジアミノ安息香酸等のカルボン酸含有化合物及びこれらの誘導体又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリ
20 オールが挙げられる。これらのカルボキシル基を中和するために用いられる塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類、アンモニア等の揮発性塩
25 基が挙げられる。

かかるカルボキシル基の含有量は、最終的に得られるウレタン樹脂固形分中の酸価として好ましくは0～15、より好ましくは1～10であることが必要である。酸価が15を越えると、十分な感熱凝固性が得られなかったり、配合安定性が不安定になったり、耐水性等の耐久性が低下するため好ましくない。

また本発明で用いられる感熱凝固剤としては、例えば、珪弗化ナトリウム、珪弗化カリウム；塩酸、硝酸、硫酸、リン酸のアンモニウム塩、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、バリウム、ニッケル、スズ、鉛、鉄及びアルミニウム等の多価金属塩；セルロースメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル等のような冷水に可溶性で温水に不溶性であるメチルエーテル基を有する高分子化合物；ポリエーテルチオエーテルグリコール類、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン系化合物；アルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物、あるいは特開昭51-127142号公報、特開昭51-63841号公報、特開昭60-65015号公報記載のポリエーテルウレタン等が挙げられ、これら単独であるいは併用して使用される。

かかる感熱凝固剤は、水系ウレタン樹脂の製造途中あるいは製造後に添加するか、あるいは会合型増粘剤2)を配合する時に一緒に添加配合されても構わない。

本発明にかかわる水系ウレタン樹脂1)（末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー②を含む）は、従来公知の方法で製造され、例えば、前記ジイソシアネートと活性水素含有化合物（親水成分も含む）を、イソシアネート基と活性水素基の当量比をそれぞれウレタン樹脂の場合は、好ましくは0.8：1～1.2：1、より好ましくは0.9：1～1.1：1の比率で、また末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの場合は、好ましくは1.1：1～3：1、より好ましくは1.2：1～2：1の比率で、好ましくは20～120℃、より好ましくは30～100℃にて反応する。

これらの反応は、無溶剤下にて行なうこともできるが、反応系の反応制御あるいは粘度低下等の目的で有機溶剤を使用することもできる。かかる有機溶剤はとくに限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類が挙げられるが、蒸留除去が容易な比較的沸点が低いものを用いることが好ましい。

かくして得られた水系ウレタン樹脂1)（②末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー）は、前記ノニオン性の乳化剤を使用して従来公知の方法で水に

分散される。末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを使用した場合、水に分散させた後に、引き続き前記ポリアミンあるいは水で鎖伸長される。

またウレタン樹脂あるいは末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに親水成分としてカルボキシル基を導入した場合は、ウレタン化反応の前、途中、
5 反応後、あるいは水に分散させる際に前記中和剤を使用して中和され、水に分散される。

本発明の水系ウレタン樹脂 1) は、繊維基材中への浸透性、会合型増粘剤との組み合わせによるシャープな感熱凝固性と、更に乾燥後に強靱な多孔質層を形成するためには、平均粒子径が少なくとも $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である事が好ましい。平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の場合は、マイグレーションあるいは多孔質層の形成
10 能が低下するため不適當である。更に好ましい範囲は、 $0.15\sim 5\ \mu\text{m}$ である。ここで言う平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置である LA-910 ((株)堀場製作所製) の体積基準で測定した場合のメジアン径を指す。

かくして得られた水系ウレタン樹脂 1) は、反応のために有機溶剤を使用した
15 場合は、最終的に有機溶剤を減圧蒸留等により蒸留除去し、実質的に有機溶剤を含有しない水系ウレタン樹脂として用いられる。

又、本発明の水系ウレタン樹脂 1) を製造する際に、本発明の効果を損なわない範囲において、水に加えてその他の水系分散体や水分散液、例えば酢酸ビニル系、エチレン酢酸ビニル系、アクリル系、アクリルスチレン系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブ
20 タジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ系樹脂等の各種水系分散体、水分散液を併用してもよい。

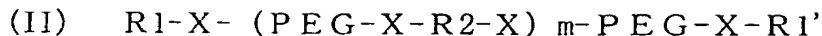
かくして有機溶剤を除去して得られた水系ウレタン樹脂 1) は、固形分が約
25 $10\sim 60$ 重量%、好ましくは $15\sim 50$ 重量%の実質的に無溶剤の水分散体である。しかしながらやむ終えず沸点 100°C 以上の有機溶剤を水系ウレタン樹脂の製造に使用しなければならない場合でも、水系分散体の全重量当たり 20 重量%までにそのような有機溶剤の使用量は止めるべきである。

本発明で用いられる会合型増粘剤 2) は、スチーム凝固においてシャープな感

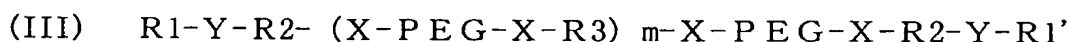
熱凝固性を付与するとともに、感熱凝固により繊維材料基体中に均一に充填された水系樹脂組成物が乾燥後に、多孔質層を形成し、かつ繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与えるためには必須の成分である。かかる会合型増粘剤は公知であり、例えば特開昭54-80349号公報、特開昭58-213074号公報、特開昭60-49022号公報、特公昭52-25840号公報、特開平9-67563号公報、特開平9-71766号公報等に記載されたウレタン系の会合型増粘剤や、特開昭62-292879号公報、特開平10-121030号公報記載のノニオン性ウレタンモノマーを会合性モノマーとして他のアクリルモノマーと共重合して得られる会合性増粘剤、あるいはWO9640815記載のアミノプラスト骨格を有する会合型増粘剤等が挙げられる。

これら会合型増粘剤の市販品の例としては、例えばRHEOX社のRHEOLATE 216, 266、Bernd Schwegmann社製のSchweggo Pur8020, Pur8050、MUNZING CHEMIE GMBH社製のTafigel PUR40, PUR45, PUR60、BASF社製のCollacral PU85、ヘキスト社製のBORCHIGEL L75N、ローム・アンド・ハース社製のプライマル QR-708, RM-825, RM-870, RM-1020, RM-2020NPR, SCT-200, SCT-270, RM-8W, RM-4, TT-935、第一工業製薬社製のDKシクナーSCT-275、旭電化社製のアデカノールUH-420, UH540, UH-550, UH-750、サンノプロ社製のSNシクナー603, 612, A-803, A-812, A-814、三洋化成社製のエレミノールN62、ビスライザーAP-2、Sud-Chemie社製のOPTIFLO L150, M210, H400等が挙げられる。

これらの会合型増粘剤の中でも、特に末端に疎水基を含有し、分子鎖中にウレタン結合を含有するウレタン系の会合型増粘剤が好ましく、具体的には下記構造式を有する会合型増粘剤、あるいはこれらの反応混合物が挙げられる。

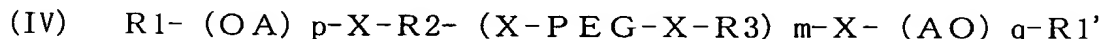


(R1, R1' : 炭素数8～36のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基
 でR1とR1'は同一でも異なっても良い、R2 : NCO基を除く炭素数6～3
 5 6のジイソシアネート残基、X : ウレタン結合、PEG : 分子量1, 500～3
 3, 000のポリエチレングリコール残基、m : 0以上の整数)

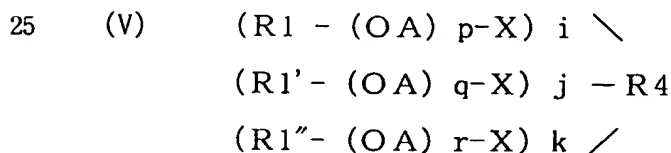


10 (R1, R1' : 炭素数8～36のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基
 でR1とR1'は同一でも異なっても良い、R2, R3 : NCO基を除く炭素数
 6～36のジイソシアネート残基でR2とR3は同一でも異なっても良い、
 X : ウレタン結合、Y : ウレタン結合あるいはウレア結合、PEG : 分子量1,
 500～33, 000のポリエチレングリコール残基、m : 0以上の整数)

15

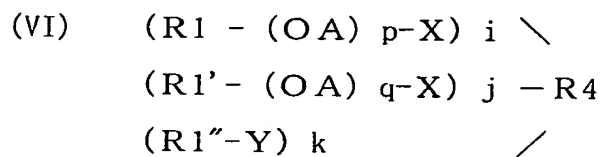


(R1, R1' : 炭素数8～36のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基
 でR1とR1'は同一でも異なっても良い、R2, R3 : NCO基を除く炭素数
 20 6～36のジイソシアネート残基でR2とR3は同一でも異なっても良い、
 X : ウレタン結合、A : 炭素数2～4の炭化水素で少なくともエチレンを含む炭
 化水素残基、m : 0以上の整数、p, q : 1～200の整数でpとqは同一でも
 異なっても良い)



(R1, R1', R1'' : 炭素数8～36のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化

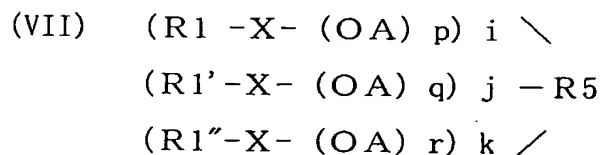
水素基で、R1、R1' と R1'' は同一でも異なっても良い、R4 : NCO 基を除く多官能ポリイソシアネート残基、A : 炭素数 2 ~ 4 の炭化水素で少なくともエチレンを含む炭化水素残基、X : ウレタン結合、i, j, k : 0 以上の整数でかつ (i + j + k) が 3 以上の整数、p, q, r : 1 ~ 200 の整数で、p、q と r は同一でも異なっても良い)



10

(R1, R1', R1'' : 炭素数 8 ~ 36 のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基で、R1、R1' と R1'' は同一でも異なっても良い、R4 : NCO 基を除く多官能ポリイソシアネート残基、A : 炭素数 2 ~ 4 の炭化水素で少なくともエチレンを含む炭化水素残基、X : ウレタン結合、Y : ウレタン結合あるいはウレア結合、i, j, k : 0 以上の整数でかつ (i + j + k) が 3 以上の整数、p, q : 1 ~ 200 の整数で、p と q は同一でも異なっても良い)

15



20

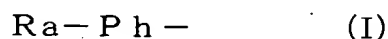
(R1, R1', R1'' : 炭素数 8 ~ 36 のアルキル基あるいは芳香環を有する炭化水素基で、R1、R1' と R1'' は同一でも異なっても良い、R5 : 活性水素を除く多官能ポリオールあるいはポリアミン残基、A : 炭素数 2 ~ 4 の炭化水素で少なくともエチレンを含む炭化水素残基、X : ウレタン結合、i, j, k : 0 以上の整数でかつ (i + j + k) が 3 以上の整数、p, q, r : 1 ~ 200 の整数で、p、q と r は同一でも異なっても良い)

25

更に、本発明の水系ウレタン樹脂組成物の感熱凝固性をシャープにするととも

に多孔質層の形成を容易にし、更に繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与えるためには、会合型増粘剤の末端の疎水基が、特に下記構造式 (I) で表される骨格を有する事が好ましい。

5



R : 炭素数 1 ～ 9 のアルキル基、アリール基あるいはアルキルアリール基

10

a : 1 ～ 3 の整数

Ph : フェニル環残基

15

具体的には、ノニルフェニル、ジノニルフェニル、オクチルフェニル、ジオクチルフェニル等のアルキルフェニル基；モノスチレン化フェニル、ジスチレン化フェニル、トリスチレン化フェニル、モノスチレン化メチルフェニル、ジスチレン化メチルフェニル、及びこれらの混合物を含むスチレン化フェニル基；トリベンジルフェニル等のベンジルフェニル基；p-（ α -クミル）フェニル基等が挙げられ、これら単独で使用されるか、あるいは併用しても差し支えない。

20

またこれら会合型増粘剤の使用量は、固形分比で水系ウレタン樹脂 100 重量部に対して 0.1 ～ 20 重量部が必要であり、好ましくは 0.3 ～ 10 重量部である。会合型増粘剤の使用量が 0.1 重量部未満では、スチームによる感熱凝固においてシャープな感熱凝固性が得られず、また感熱凝固により繊維材料基体中に充填された水系樹脂組成物が乾燥後に、多孔質層を形成せず、しかも繊維基材に含浸あるいはコーティング加工した場合に溶剤系と同等の充実感、腰のある風

25

かくして本発明の (イ) 水系ウレタン樹脂組成物は 1) 感熱凝固温度が 40 ～

90℃である水系ウレタン樹脂と、2) 会合型増粘剤を、水系ウレタン樹脂の感熱凝固温度より十分に低い温度で、添加して十分に均一混合することによって得られる。あるいは会合型増粘剤を水系ウレタン樹脂の製造する途中で添加配合することも可能である。ただしその場合は、会合型増粘剤を含んだ水系ウレタン樹脂の感熱凝固温度より十分に低い温度で製造することは言うまでもない。

本発明の水系ウレタン樹脂組成物には、本発明の感熱凝固性及び多孔質層の形成を阻害しない範囲で他の水分散体、例えば酢酸ビニル系、エチレン酢酸ビニル系、アクリル系、アクリルスチレン系等のエマルジョン；スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ系の水分散体を配合することができる。

また上記水分散体に加えて、造膜性を改良する目的でアルキレングリコール誘導体、あるいは脂肪族ジカルボン酸のジアルキルエステル、N-メチルピロリドン等の造膜助剤を、また加工適性を改善する目的でフッ素系のレベリング剤、ジアルキルスルホサクシネート系等の乳化剤、アセチレングリコール誘導体等の各種レベリング剤、浸透剤等を配合しても構わない。更に機械発泡による加工適性を付与する目的で、ステアリン酸アンモニウム、高級脂肪酸の金属塩、ジアルキルスルホサクシネート系乳化剤等の発泡剤を配合しても良い。あるいは配合液の発泡を抑制する目的で、鉱物油系、アマイド系、シリコーン系等の各種消泡剤あるいはエタノール、イソプロピルアルコール等の少量のアルコール類を配合することも可能である。

更に着色を目的として水溶性あるいは水分散性の各種無機、有機顔料を配合することができ、また炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミ、シリカ、ガラス繊維等の無機フィラーや、セルロースパウダー、プロテインパウダー、シルクパウダー、有機短繊維等の有機フィラーを配合することもできる。また上記水分散体の耐光性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性等の各種耐久性を改善する目的で酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤等の安定剤を水系ウレタン樹脂の製造工程中か、その製造後に添加することもできる。或いはまたエポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、アジリジン化合物、ポリカルボジイミド化合物、オ

キサゾリン化合物等の架橋剤を配合して使用することもできる。

本発明に用いられる（イ）水系樹脂組成物は、好ましくは最終的には樹脂固形分 5～50 重量%、より好ましくは 10～40 重量%に調整された後、繊維材料基体に含浸又は塗布され、スチームで感熱凝固される。

- 5 本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、好ましくは最終的には樹脂固形分 5～50 重量%、より好ましくは 10～40 重量%に調整されて使用される。

- 本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、常温での安定性に優れ、かつシャープな感熱凝固性と多孔質形成性を有するので、天然繊維、合成繊維、無機繊維等の紙、不織布、あるいは編織布等の各種繊維基材に対して含浸あるいはコーティング等
10 により加工され、従来の溶剤系ウレタン樹脂に匹敵する風合い、特に充実感と腰のある風合いを与えるものである。

- 本発明の水系ウレタン樹脂組成物の多孔質を形成させる方法としては、該水系ウレタン樹脂組成物を上記基材に加工した後、該水系ウレタン樹脂組成物の感熱凝固温度以上に、熱風、温水、スチーム、赤外線、電磁波、高周波等の手段によ
15 って加熱し、引き続き水分を蒸発させる事により得られる。本発明の水系ウレタン樹脂組成物の特徴を最大限に発揮させるには、特にスチーム、電磁波による感熱凝固法が好ましい。

- かくして本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、靴、鞆、衣料、椅子やソファ等の家具、車両シートやハンドル等の自動車用内装材、透湿防水素材等の各種合成
20 皮革、人工皮革、あるいは研磨材、フェルトペンの芯材、各種注型製品等の処理剤として有用である。

- 本発明の繊維シート状複合物の製造方法において、上述した水系ウレタン樹脂組成物（イ）を含浸又は塗布する繊維材料基体（ロ）とは、従来から繊維材料基体の製造に用いられている不織布や編織布は全て特に制限無く用いられる。不織
25 布には補強用等の目的で編織布等が内部または表面に積層されたものでも良い。構成繊維は、天然繊維、化学繊維のいずれでも良く、天然繊維としては綿、羊毛、絹、石綿等、化学繊維としてはレーヨン、テンセルなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、アクリルなどの合成繊維が挙げられる。またこれらを混合使用した繊維を適宜用

いることも可能である。風合いの良好な繊維シート状複合物を得るためには極細繊維を用いることが望ましい。極細繊維としては海島型、分割または剥離型、直紡型等いずれでも良く、海島繊維の極細化方法としてはトルエン等の溶剤処理による溶解、アルカリ等による分解などが挙げられるが、極細化方法について特に

5 限定されるものではない。

本発明の（イ）水系樹脂組成物の繊維材料基体への含浸、塗布方法は、通常行われる方法であればいずれでも良く、例えばマングルによる含浸、ナイフコーター、ロールコーター、エアーナイフコーター、スプレーコーター等による塗布が挙げられる。ウレタン樹脂の付着量（固形分）は、含浸の場合、好ましくは繊維

10 材料基体 100 重量部に対し 3～100 重量部である。塗布の場合、塗布厚で好ましくは 0.1～10 mm である。また本発明により得られる繊維シート状複合物の表面の毛羽を抑えたり、また表面の平滑性、クッション性を付与する目的で、含浸加工の後に引き続き塗布を行うことも好ましい。

またこの含浸または塗布加工の際に、本発明の（イ）水系樹脂組成物にステア

15 リン酸アンモニウム、高級脂肪酸の金属塩、ジアルキルスルホサクシネート系乳化剤等の発泡剤を添加して機械発泡して加工する事もできる。特に塗布加工の場合には、クッション性に富んだ発泡層の形成が可能になり、含浸加工の場合でも低付着量で非常にソフトな風合いに仕上がるので好ましい。

本発明のスチームによる感熱凝固とは、スチームの温度を水系樹脂組成物の感

20 熱ゲル化温度以上とすれば、加工可能であるが、より安定的に生産を行うためには配合液の感熱ゲル化温度の 10℃以上とするのが好ましく、通常スチームの温度は 60～140℃である。経済性、効率を考えれば、特に 70～120℃のスチーム温度が好ましい。また湿度は 100%に近づく程表面からの乾燥が抑えられ好ましい。またスチームの処理時間は、通常数秒～30 分程度で充分であり、

25 更に好ましくは 10 秒～20 分である。

また、スチーム凝固と他の方法との併用も可能である。他の方法としては、例えば赤外線、電磁波、高周波等の凝固方法が挙げられる。

本発明の方法によりスチーム凝固された加工布は、その後加熱乾燥される。その方法としては、例えば熱風加熱、赤外線加熱、電磁波加熱、高周波加熱、シリ

ンダー加熱等任意の乾燥方法が可能であるが、一般的には設備投資額、ランニングコストの安い熱風加熱が好ましい。乾燥温度は加工布が熱により変質、劣化しない程度で、かつ繊維材料基体中の水系樹脂組成物が十分に乾燥し造膜しさえすればよく、好ましくは80～150℃である。

- 5 本発明により得られる繊維シート状複合物は、更に後処理として上記方法で得られた繊維シート状複合物を温水あるいは熱水により洗浄抽出（ソーピング）を行っても構わない。このソーピング工程により、本発明の水系ウレタン樹脂に含まれるノニオン性乳化剤や、感熱凝固を促進する目的で使用した無機塩類、感熱凝固剤などが抽出除去され、最終的に得られる繊維シート状複合物の多孔質（マイクロポーラス）構造がより微細になるだけでなく、繊維シート状複合物の耐光性、耐湿熱性などの各種耐久性が向上するため好ましい。またかかるソーピング工程は、繊維シート状複合物の染色工程や、極細繊維を使用した場合の極細化の工程で兼ねることも可能である。

- 15 またかかるソーピング工程をとる場合に、特に多孔質（マイクロポーラス）構造をより微細にする目的で、本発明の感熱凝固性を阻害しない範囲でポバール、ゼラチンなどの水溶性ポリマーを添加しても構わない。

- かくして本発明により得られる繊維シート状複合物は、靴、鞆、衣料、椅子やソファ等の家具、車両シートやハンドル等の自動車用内装材、透湿防水素材等の各種合成皮革、人工皮革、あるいは研磨材、フェルトペンの芯材等に使用されるが、特に人工皮革用として有用である。

- 25 本発明の繊維シート状複合物は、そのままでも前記用途に使用できるが、必要に応じて更に中間発泡層、表皮／接着層等を設けて銀付きの人工皮革とすることも好ましい実施態様である。あるいは表面処理コートのみを行って使用する事もできる。更に、これらの人工皮革に表面仕上げ処理や揉み加工等を施すことも可能である。

実施例

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。実施例中の「部」は「重量部」を示す。

[水系ポリウレタン樹脂の合成例]

(合成例A)

分子量1,000のポリテトラメチレングリコール500部、1,4-ブタン
5 ジオール10.0部、トリメチロールプロパン10.9部、分子量600のポリ
エチレングリコール48.2部とイソホロンジイソシアネート235.0部をメ
チルエチルケトン433部中でジブチル錫ジラウレート0.2部の存在下、NCO
%が1.7%に達するまで70℃で反応させ末端イソシアネート基含有ウレタ
ンプレポリマーを得た。このウレタンプルポリマーをポリオキシエチレンジスチ
10 レン化フェニルエーテル(HLB=14)48.2部を溶解させた乳化剤水溶液
1254部と混合してホモミキサーで乳化分散させた後、無水ピペラジン20部
を溶解させた鎖伸長剤水溶液206部を添加して鎖伸長を行わせた。次いで減圧
下メチルエチルケトンを留去して固形分40%、平均粒子径0.3 μ m、感熱凝
固温度48℃の水系ウレタン樹脂Aを得た。また、その乾燥皮膜の軟化温度は1
15 95℃であった。

(合成例B)

分子量1,000の1,4-ブタンジオール/アジピン酸のポリエステル50
0部、トリメチロールプロパン14.7部、分子量1,000のポリエチレング
20 リコールモノメチルエーテル40.8部と4,4'-ジフェニルメタンジイソシ
アネート256.8部をトルエン348部中で、NCO%が2.5%に達するま
で80℃で反応させ末端イソシアネート基含有ウレタンプルポリマーを得た。こ
のウレタンプルポリマーをポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB
=16)40.6部とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=1
25 2)40.6部を溶解させた乳化剤水溶液894部と混合してホモミキサーで乳
化分散させた後、無水ピペラジン26部を溶解させた鎖伸長剤水溶液260部を
添加して鎖伸長を行わせた。次いで減圧下トルエンを留去して固形分50%、平
均粒子径1.5 μ m、感熱凝固温度62℃の水系ウレタン樹脂Bを得た。また、
その乾燥皮膜の軟化温度は210℃であった。

(合成例C) 分子量1,300のポリテトラメチレングリコール500部、1,4-ブタンジオール15.3部、トリメチロールプロパン11.1部、分子量600のポリエチレングリコール39.4部とイソホロンジイソシアネート223.4部をメチルエチルケトン425部中でジブチル錫ジラウレート0.2部の存在下、NCO%が1.8%に達するまで70℃で反応させ末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーをポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル(HLB=14)55.2部を溶解させた乳化剤水溶液1239部と混合してホモミキサーで乳化分散させた後、無水ピペラジン22部を溶解させた鎖伸長剤水溶液220部を添加して鎖伸長を行わせた。次いで減圧下メチルエチルケトンを留去して固形分40%の水系ウレタン樹脂Cを得た。

この水系ポリウレタン樹脂の感熱凝固温度は52℃であった。

(合成例D) 分子量1,000の1,4-ブタンジオール/アジピン酸のポリエステル500部、分子量2,000の1,4-ブタンジオール/アジピン酸のポリエステル18.5部、トリメチロールプロパン16.5部、分子量1,000のポリエチレングリコールモノメチルエーテル34.1部と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート284.6部をトルエン366部中で、NCO%が2.9%に達するまで80℃で反応させ末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーをポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=16)42.7部とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=12)42.7部を溶解させた乳化剤水溶液939部と混合してホモミキサーで乳化分散させた後、無水ピペラジン33部を溶解させた鎖伸長剤水溶液330部を添加して鎖伸長を行わせた。次いで減圧下トルエンを留去して固形分50%の水系ウレタン樹脂Dを得た。

この水系ポリウレタン樹脂の感熱凝固温度は60℃であった。

[会合型増粘剤の合成例]

(合成例 a)

分子量 8,000 のポリエチレングリコール 600 部、ジスチレン化メチルフェノールのエチレンオキサイド 12 モル付加物 133 部を仕込み減圧下に 105℃ で脱水した後、イソホロンジイソシアネート 37 部を加え 80～90℃ で 4 時間反応させたものを、水に溶解させて固形分 20% の会合型増粘剤 a を得た。

(合成例 b)

分子量 6,000 のポリエチレングリコール 500 部、ノニルフェノールのエチレンオキサイド 17 モル付加物 234 部を仕込み減圧下に 105℃ で脱水した後、ヘキサメチレンジイソシアネート 35 部を加え 80～90℃ で 4 時間反応させたものを、水に溶解させて固形分 20% の会合型増粘剤 b を得た。

(実施例 1)

水系ウレタン樹脂 A 50 部に対して、会合型増粘剤 a を 2 部を予め水 48 部で希釈溶解した水溶液を配合し、ウレタン樹脂濃度が 20% の水系樹脂組成物を調整した。この水系ウレタン樹脂組成物をポリエステル繊維からなる目付 300 g/m² の不織布に含浸し、マングルでウエットピックアップ 250% となるよう絞った。次いで 100℃ の飽和水蒸気中に 2 分間静置し、その後 100℃ の乾燥機で 20 分乾燥した。また、この水系ウレタン樹脂組成物は常温で 1 ケ月静置しても安定であった。

図 1 は、実施例 1 における加工布（繊維シート複合物）の断面を示している（500×）。図中、1 は繊維、2 は多孔質層を示している。水系ウレタン樹脂が繊維基材に含浸し、多孔質（マイクロポーラス）構造を形成しているのが解る。

(実施例 2)

会合型増粘剤 b を使用した以外は実施例 1 と同様に水系ウレタン樹脂組成物を調整し、実施例 1 と同様に加工を行った。また、この水系ウレタン樹脂組成物は常温で 1 ケ月静置しても安定であった。

(実施例 3)

水系ウレタン樹脂 B を使用した以外は実施例 1 と同様に水系ウレタン樹脂組成物を調整し、実施例 1 と同様に加工を行った。また、この水系ウレタン樹脂組成物は常温で 1 ケ月静置しても安定であった。

(実施例 4)

水系ウレタン樹脂 B を使用した以外は実施例 2 と同様に水系ウレタン樹脂組成物を調整し、実施例 2 と同様に加工を行った。また、この水系ウレタン樹脂組成物は常温で 1 ケ月静置しても安定であった。

(比較例 1)

水系ウレタン樹脂としてボンディック 1850NS (大日本インキ化学工業社製、感熱凝固温度 100℃以上) を使用した以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

(比較例 2)

会合型増粘剤を無添加とした以外は実施例 1 と同様に加工を行った。

20 (比較例 3)

水系ウレタン樹脂 A 50 部に対して、アルカリ可溶型アクリル系増粘剤であるボンコートHV (大日本インキ化学工業社製) 2 部を予め水 47 部で希釈溶解し、更に 28% アンモニア水を 1 部添加して増粘させた水溶液を配合して水系ウレタン樹脂組成物を調整し、実施例 1 と同様に加工を行った。また、この水系ウレタン樹脂組成物は 1 ケ月静置しても安定であった。これらの評価結果を以下の表に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
水系ウレタン樹脂	合成例 A	合成例 A	合成例 B	合成例 B
水系ウレタン樹脂の感熱凝固温度 (°C)	48	48	62	62
増粘剤	合成例 a	合成例 b	合成例 a	合成例 b
水系ウレタン樹脂組成物の静置安定性	良好	良好	良好	良好
凝固方法	スチーム	スチーム	スチーム	スチーム
マイグレーションの有無	○	○	○	○
多孔質層の形成	○	○	○	○
加工布風合	◎	◎	◎	◎

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
水系ウレタン樹脂	1850NS	合成例 A	合成例 A
水系ウレタン樹脂の感熱凝固温度 (°C)	>100	4 8	4 8
増粘剤	合成例 a	無	HVガンモニア
水系ウレタン樹脂組成物の静置安定性	良好	良好	良好
凝固方法	スチーム	スチーム	スチーム
マイグレーションの有無	×	○	○
多孔質層の形成	×	×	×
加工布風合	×	△	×

(実施例 5)

- 水系ウレタン樹脂 C 5 0 部に対して、会合型増粘剤であるエレミノール N 6 2 (三洋化成社品) を 2 部を予め水 4 8 部で希釈溶解した水溶液を配合し、ウレタン樹脂濃度が 2 0 % の水系樹脂組成物を調整した。この水系樹脂組成物をポリエ
- 5 エステル繊維からなる目付 3 0 0 g / m² の不織布に含浸し、マングルでウェットピックアップ 2 5 0 % となるよう絞った。次いで 1 0 0 °C の飽和水蒸気中に 2 分間静置し、その後 1 0 0 °C の乾燥機で 2 0 分乾燥した。

(実施例 6)

- 10 水系ウレタン樹脂 D を使用した以外は実施例 5 と同様に加工を行った。

(実施例 7)

会合型増粘剤としてプライマル RM-8W (ローム・アンド・ハース社製) を使用した以外は実施例 5 と同様に加工を行った。

5

(実施例 8)

会合型増粘剤としてプライマル RM-2020NPR (ローム・アンド・ハース社製) を使用した以外は実施例 5 と同様に加工を行った。

10 (実施例 9)

会合型増粘剤としてアデカノール UH-420 (旭電化社製) を使用した以外は実施例 5 と同様に加工を行った。

(実施例 10)

15 会合型増粘剤としてCOLLACRAL PU-85 (BASF社製) を使用した以外は実施例 5 と同様に加工を行った。

(実施例 11)

20 会合型増粘剤としてBORCHGEL L75N (ヘキスト社製) を使用した以外は実施例 5 と同様に加工を行った。

(比較例 4)

25 水系ウレタン樹脂としてボンディック 1850NS (大日本インキ化学工業社製、感熱凝固温度 100℃以上) を使用した以外は実施例 5 と同様に加工を行った。

(比較例 5)

会合型増粘剤を無添加とした以外は実施例 5 と同様に加工を行った。

(比較例 6)

水系ウレタン樹脂 C 5 0 部に対して、アルカリ可溶型アクリル系増粘剤である
 ボンコートHV（大日本インキ化学工業社製）2部を予め水47部で希釈溶解し、
 更に28%アンモニア水を1部添加して増粘させた水溶液を配合して水系樹脂組
 5 成物を調整し、その後は実施例5と同様に加工を行った。

(比較例 7)

実施例5の水系樹脂組成物をポリエステル繊維からなる目付300g/m²の不
 織布に含浸し、マングルでウェットピックアップ250%となるよう絞った。次
 10 いで150℃の乾燥機中で2分間静置し、その後100℃の乾燥機で20分間乾
 燥した。

これらの評価結果を以下の表に示した。

表 3

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
水系ウレタン樹脂	合成例 C	合成例 D	合成例 C	合成例 C
水系ウレタン樹脂の 感熱凝固温度 (℃)	52	60	52	52
増粘剤	N62	N62	RM-8W	RM-2020NPR
凝固方法	スチーム	スチーム	スチーム	スチーム
マイグレーションの有無	○	○	○	○
多孔質層の形成	○	○	○	○
加工布風合	◎	◎	○	○

表 4

	実施例 9	実施例10	実施例11
水系ウレタン樹脂	合成例 C	合成例 C	合成例 C
水系ウレタン樹脂の 感熱凝固温度 (°C)	5 2	5 2	5 2
増粘剤	UH-420	PU-85	L75N
凝固方法	スチーム	スチーム	スチーム
マイグレーションの有無	○	○	○
多孔質層の形成	○	○	○
加工布風合	◎	○	○

表 5

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
水系ウレタン樹脂	1850N S	合成例 C	合成例 C	合成例 C
水系ウレタン樹脂の 感熱凝固温度 (°C)	>100	5 2	5 2	5 2
増粘剤	N62	無	HV/ガンモニア	N62
凝固方法	スチーム	スチーム	スチーム	熱風
マイグレーションの有無	×	○	○	○
多孔質層の形成	×	×	×	×
加工布風合	×	△	×	×

<評価方法>

マイグレーションの有無 :

加工布の断面の電子顕微鏡写真によりウレタン樹脂の充填状態を目視観察した。

〈判定〉○：マイグレーションも無く均一に充填された状態

5 ×：マイグレーションが有り不均一な充填状態

多孔質（マイクロポラス）層の形成 :

加工布の断面の電子顕微鏡写真により充填されたウレタン樹脂の表面が多孔質を形成しているか否かを目視観察した。

10 〈判定〉○：多孔質有り

 ×：多孔質無し

加工布風合 :

加工布を触感により評価した。

15 〈判定〉◎：腰感、充実感共に特に優れる

 ○：腰感があり、充実感有り

 △：腰感、充実感にやや劣る

 ×：腰感、充実感全く無し

20 以上の実施例・比較例より、本発明の水系ウレタン樹脂組成物が、静置安定性に優れ、感熱凝固によりマイグレーションもなく繊維間に均一充填され、乾燥後に多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感、腰のある風合いを与える加工布（繊維シート状複合物）が得られることを確認した。

25 この繊維シート状複合物は、（イ）1）特定の感熱凝固温度を有する水系ウレタン樹脂と、2）会合型増粘剤からなる水系樹脂組成物を、（ロ）繊維材料基体に含浸又は塗布し、（ハ）スチームで凝固させる組み合わせによってのみ実現可能であり、これら構成因子のいずれか一つでも欠けると本発明の目的は達成されないことが確認した。

産業上の利用可能性

本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、1) 特定の感熱凝固温度を有する水系ウレタン樹脂と2) 会合型増粘剤とからなることにより、常温では安定であって、
5 かつシャープな感熱凝固性を有し、特に繊維基材に含浸加工あるいはコーティング加工した場合に、マイグレーションもなく繊維基材中に均一に充填され、かつ乾燥後に均一な多孔質層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感と腰のある風合いを与える加工布、特に人工皮革用に適したものである。

また、本発明により得られる繊維シート状複合物は、スチームによる感熱凝固
10 においてシャープな感熱凝固性を有するためマイグレーションが無く、繊維材料基材中に水系樹脂組成物が均一に充填され、かつ乾燥後にその水系樹脂組成物が多孔質（マイクロポーラス）層を形成し、しかも溶剤系と同等の風合い、即ち充実感と腰のある風合いを与えるという極めて優れた特徴を有する。

請 求 の 範 囲

1. 1) 感熱凝固温度が40～90℃である水系ウレタン樹脂と、2) 会合型増粘剤からなることを特徴とする多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

5

2. 水系ウレタン樹脂1) が、軟化温度120～240℃のウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

3. 水系ウレタン樹脂1) が、平均粒子径0.1～5 μmの水系ウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

4. 水系ウレタン樹脂1) が、HLB10～18のノニオン性乳化剤で分散された水系ウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

5. ノニオン性乳化剤が下記構造式(I)で表される骨格を有するノニオン性乳化剤

20 Ra-Ph- (I)

R: 炭素数1～9のアルキル基、アリール基あるいはアルキルア
ール基

a: 1～3の整数

25 Ph: フェニル環残基

であることを特徴とする請求項4記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

6. 会合型増粘剤2) が、末端に疎水基を含有し、分子鎖中にウレタン結合を

含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

7. 会合型増粘剤 2) が、末端の疎水基が下記構造式 (I) で表される骨格を
5 有する会合型増粘剤



- 10 R : 炭素数 1 ～ 9 のアルキル基、アリアル基あるいはアルキルアリアル基
a : 1 ～ 3 の整数
Ph : フェニル環残基

- 15 であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

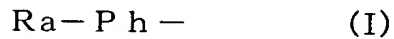
8. 水系ウレタン樹脂 1) が、分子鎖中に (A) エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも 50 重量%以上含有するポリオキシアルキレングリコール及び／又は (B) エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも 50 重量%以上
20 含有する片末端ポリオキシアルキレングリコールを含有するものであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の多孔質形成用水系ウレタン樹脂組成物。

9. (イ) 1) 感熱凝固温度が 40 ～ 90℃である水系ウレタン樹脂と、 2)
25 会合型増粘剤からなる水系樹脂組成物を、
(ロ) 繊維材料基体に含浸又は塗布し、
(ハ) スチームで感熱凝固させることを特徴とする繊維シート状複合物の製造方法。

10. 水系ウレタン樹脂が、HLB 10～18のノニオン性乳化剤で分散されたものであることを特徴とする請求項9記載の繊維シート状複合物の製造方法。

11. ノニオン性乳化剤が、下記構造式 (I) で表される骨格を有するもの

5



R: 炭素数1～9のアルキル基、アリール基あるいはアルキルア
リール基

10

a: 1～3の整数

Ph: フェニル環残基

であることを特徴とする請求項9又は10記載の繊維シート状複合物の製造方法。

15 12. 会合型増粘剤が、末端に疎水基を含有し、分子鎖中にウレタン結合を含有する会合型増粘剤であることを特徴とする請求項9～11のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法。

20 13. 分子鎖中に (A) エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有するポリオキシアルキレングリコール及び/又は (B) エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも50重量%以上含有する片末端ポリオキシアルキレングリコールを含有する水系ウレタン樹脂であることを特徴とする請求項9～12のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法。

25 14. スチームの温度が、70～120℃であることを特徴とする請求項9～13のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法。

15. スチームによる処理時間が10秒から20分である請求項9～14のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法。

16. スチームで感熱凝固させた後、更に、80～150℃の温度で乾燥させることを特徴とする請求項9～15のいずれか一項に記載の繊維シート状複合物の製造方法。

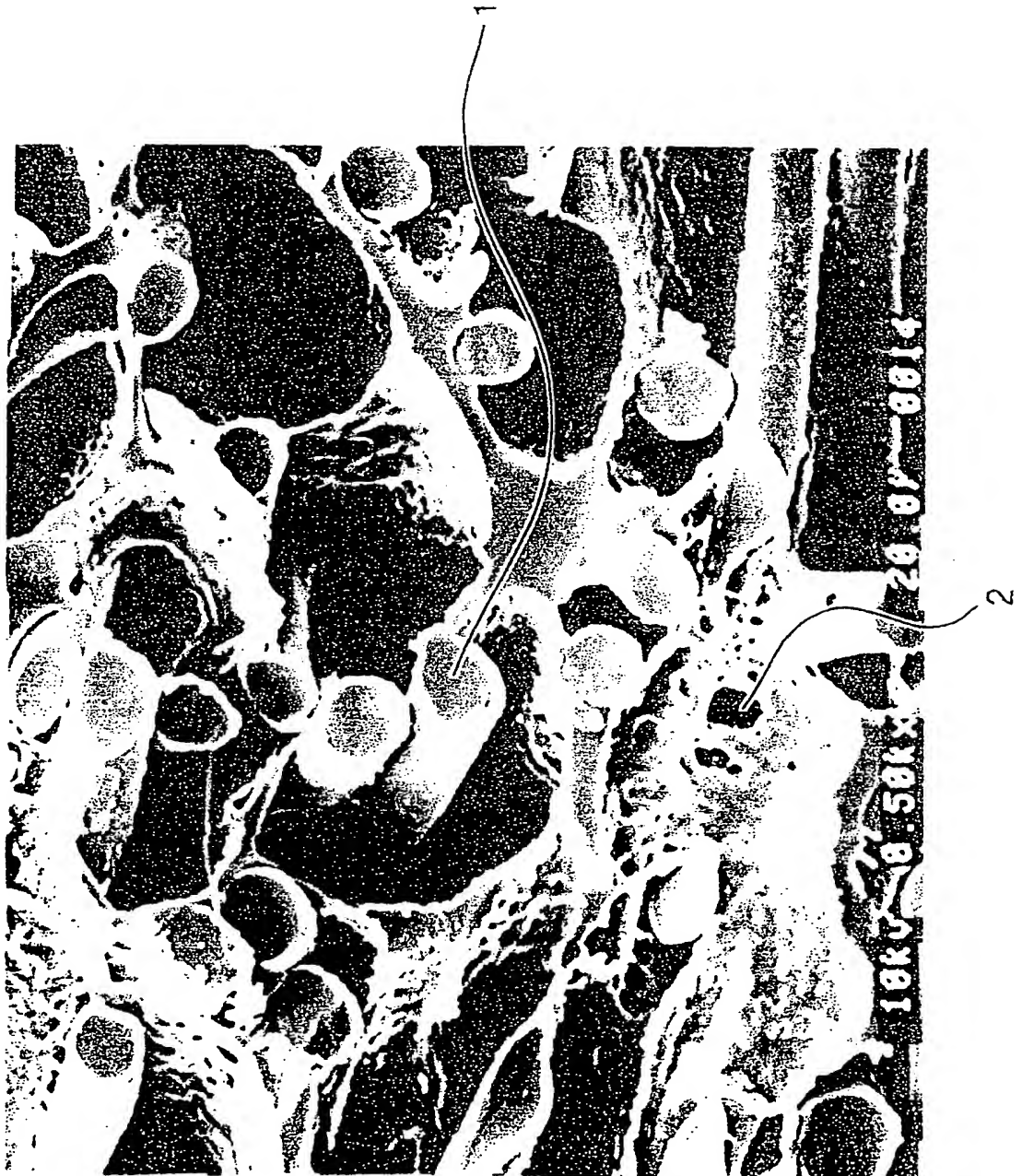
5

17. 請求項9～16のいずれか一項に記載の製造方法で得られた人工皮革。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/1

図 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L75/04, C08J9/28, D06N3/14, D04H1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L75/04, C08J9/28, D06N3/14, D04H1/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP, 11-92653, A (ASAHI DENKA KOGYO K.K.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims (Family: none)	1-17
A	US, 4079028, A (Rohm and Haas Company), 14 March, 1978 (14.03.78), Column 37, line 60 to Column 40, line 67 & JP, 54-80349, A	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 April, 2000 (25.04.00)Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/00536

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08L75/04, C08J9/28, D06N3/14, D04H1/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08L75/04, C08J9/28, D06N3/14, D04H1/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E、A	J P, 11-92653, A (旭電化工業株式会社) 6. 4月. 1999 (06. 04. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17
A	US, 4079028, A (Rohm and Haas Company) 14. 3月. 1978 (14. 03. 78) 第37欄60行-第40欄67行 & J P, 54-80349, A	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 04. 00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

THIS PAGE BLANK (USPTO)